Über

Zersetzung der Galactose durch Kalkhydrat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät

der

Universität zu Basel

vorgelegt von

Hans Šanda

aus München.

München.

Buchdruckerei von Julius Fuller, München, Hundskugel 3.

1893.

Über

Zersetzung der Galactose durch Kalkhydrat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät

der

Universität zu Basel

vorgelegt von

Hans Šanda

aus München.

München.

Buchdruckerei von Julius Fuller, München, Hundskugel 3.

1893.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. **Kiliani**, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die mir erteilten wertvollen Ratschläge und für das mir im reichsten Masse bezeugte Wohlwollen meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0143

Einleitung.

Peligot[1]) fand im Jahre 1839, dass die Oxydhydrate der Erdmetalle Stärkezucker schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig zersetzen unter Bildung einer nicht krystallisierbaren Säure, welche er in Form ihres Bleisalzes abschied und Glucinsäure nannte.

Durch Behandlung von Stärkezucker mit starker Ätzbaryt- oder Ätzkalklösung in der Siedhitze gelangt man nach Peligot's Angabe[2]) zu einer anderen Säure, der Melassinsäure. Dieselbe bildet im Wasser schwer lösliche, schwarze Flocken und gleicht in dieser Beziehung der Ulminsäure.

H. Reichhardt[3]), welcher im Jahre 1870 die Zersetzungsprodukte des Traubenzuckers durch Ätzbaryt untersuchte, fand, dass sich beim Erhitzen von Glucosen mit Barytwasser auf 80° C ein Baryumsalz bildet, das sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser ausscheidet. Der freien Säure, welche ein im Äther unlösliches, im Wasser und Alkohol lösliches, braunes Pulver vorstellt, legte er den Namen Saccharumsäure bei. Ausserdem fand er in der vom saccharumsauren Baryum abfiltrierten Lösung die von Peligot[4]) und Mulder[5]) bereits untersuchte Glucinsäure.

Allein die Darstellungsweise, das physikalische und chemische Verhalten der obengenannten Säuren machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass dieselben keine chemischen Individuen, sondern durch Schmieren verunreinigte Gemenge von chemischen Verbindungen sind.

---

[1]) Ann. Chem. 30. 75.
[2]) Ann. Chem. 30. 77.
[3]) Zeitschrift f. Chemie 1870. 404.
[4]) Ann. Chem. 30. 75.
[5]) Ann. Chem. 36. 260.

Erst F. Hoppe-Seyler[1]) gelang es im Jahre 1871 aus den Einwirkungsprodukten mässig verdünnter Alkalien auf Stärkezucker in der Siedhitze eine unzweifelhafte, chemische Verbindung, die Aethylidenmilchsäure zu isolieren. Die Ausbeute an Milchsäure betrug 10—20% der Glucose.

Zehn Jahre später erzielten M. Nencki und N. Sieber[2]) eine Ausbeute von 41% Milchsäure, indem sie mässig verdünntes Alkali bei 34—40° C, also bei niedrigerer Temperatur als F. Hoppe-Seyler sie anwandte, auf Traubenzucker einwirken liessen.

Ungefähr zur gleichen Zeit veröffentlichte Kiliani[3]) ein Verfahren, wonach man durch Einwirkung von Alkalien auf Invertzucker, oder, mit geringerer Ausbeute, auf Glucose, 30—40% des Ausgangsmateriales an milchsaurem Zink gewinnen konnte.

Einen neuen, bisher unbekannten Körper gewann Peligot[4]) im Jahre 1879 aus den Reaktionsprodukten starker Basen auf Glucose und Lävulose, nämlich das Sacharin. Diese prachtvoll krystallisierende Substanz sollte nach Peligot dieselbe Zusammensetzung wie Rohrzucker C_{12} H_{22} O_{11} besitzen, und auch ein diesem ähnliches Verhalten zeigen. Scheibler[5]) jedoch wies nach, dass Saccharin die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ besitzt und das innere Anhydrid einer Säure $C_6H_{12}O_6$ sei, mit anderen Worten zur Klasse der von Fittig und Schülern entdeckten Lactone gehört.

Im Jahre 1879 entdeckte Dubrunfont[6]) unter den Zersetzungsprodukten von Maltose durch Kalk das Kalksalz einer einbasischen Säure, welche er acide maltique nannte. Cuisinier[7]) beobachtete dann, dass diese Säure in wässriger Lösung äusserst leicht ein Molekül Wasser abspaltet und in ein dem Saccharin analoges Lacton übergeht, weshalb er

[1]) Ber. IV. 346.
[2]) Journal f. pract. Chemie 2. 24. 498.
[3]) Ber. XV. 136.
[4]) Compt. rend. 22 und Ber. XIII. 196.
[5]) Ber. XIII. 2212.
[6]) Moniteur scientifique 1882. 520.
[7]) Moniteur scientifique 1882. 521.

letzterem den Namen Isosaccharin beilegte. Zugleich beobachtete Cuisinier, dass sich Isosaccharin ausser aus Maltose auch aus Milchzucker, nicht aber aus Glucose und Galactose bildet.

Gelegentlich der Herstellung von isosaccharinsaurem Calcium aus Milchzucker gelang es Kiliani[1]) aus den Mutterlaugen das Kalksalz einer weiteren Säure von der Formel $C_6H_{12}O_6$, der Metasaccharinsäure zur Abscheidung zu bringen.

Als bestimmt characterisierte Produkte der Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden auf die Glucosen wurden demnach bisher nur Milchsäure und die verschiedenen Saccharine nachgewiesen. Die Ausbeute an letzteren beträgt aber im günstigsten Falle, (nämlich beim Isosaccharin) nur 14% des Ausgangsmaterials, ist jedoch meist geringer. Zieht man ausserdem in Betracht, dass das Maximum der Milchsäurebildung 41% des angewandten Zuckers nicht überschreitet, so ist ersichtlich, dass bisher selbst im günstigsten Falle nur ca. 50% der Einwirkungsprodukte von starken Basen auf Zucker ihrer Natur nach erkannt wurden.

Herr Professor Kiliani beauftragte mich nun diese Lücke wenigstens teilweise auszufüllen und die Produkte der Einwirkung von Ätzkalk auf Galactose so weit als möglich zu isolieren und näher zu charakterisieren. Wenn auch diese Aufgabe, wegen der grossen Schwierigkeit krystallisierende Produkte zu bekommen, nicht in vollem Umfange gelöst werden konnte, so führte sie doch zu zwei Resultaten, indem es gelang, ein neues Darstellungsverfahren für Metasaccharin auszuarbeiten und ferner, indem die Auffindung und Isolirung eines neuen, bisher unbekannten Saccharins glückte.

[1]) Ber. XVI. 2625.

Experimenteller Teil.

Da bisher nicht feststand, ob Metasaccharin nur aus Milchzucker erhalten werden könne oder vielleicht auch aus Galactose entstehe, wurden zunächst einige Versuche ausgeführt, um diese Frage zu beantworten. Dieselben ergaben als Endresultat eine verbesserte Darstellungsmethode für das Metasaccharin.

I. Einwirkung von Ätzkalk auf Galactose bei Siedetemperatur.

100 gr Galactose[1]) wurden in 1 Liter heissem Wasser gelöst und kochend heiss mit 50 gr frisch bereitetem Ätzkalk versetzt; es trat alsbald Bräunung und Abscheidung eines braunen Niederschlages ein, welcher sich fortwährend vermehrte; nach 1 1/2 stündigem Kochen wurde eine abfiltrierte Probe bei erneutem Erhitzen immer noch trüb. Nichts destoweniger wurde die Hauptportion von dem schleimigen, braun gefärbten Niederschlage abfiltriert und im kochenden Filtrate die gelösten Kalksalze durch Oxalsäure genau zerlegt. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrierte Lösung wurde concentriert und unter Zugabe von etwas Metasaccharin zur Anregung der Krystallisation in der Kälte stehen gelassen. Allein selbst nach 6wöchentlichem Stehen machte sich nicht die geringste Ausscheidung bemerkbar.

Durch diesen Versuch ist erwiesen, dass sich Metasaccharin durch Einwirkung von Ätzkalk auf Galactose bei Siedetemperatur entweder gar nicht oder höchstens in verschwindend geringer Menge bildet.

[1]) Die hiezu nötige Galactose wurde nach dem Verfahren von Soxhlet dargestellt: Journ. f. pr. Ch. II. 21. 269.

II. Einwirkung von Ätzkalk auf Galactose bei Zimmertemperatur während kurzer Zeit.

1 Teil Galactose (150 gr) wurde in 10 Teilen Wasser gelöst, 0,5 Teile frisch bereiteter Ätzkalk zugefügt und dieses Gemenge unter täglich mehrmaligem Umschütteln in einer fest verkorkten Flasche verhältnismäfsig kurze Zeit (8 Tage) stehen gelassen. Es trat zuerst Gallertebildung, dann Verflüssigung der Gallerte unter immer stärker werdender Bräunung und endlich Abscheidung eines sich zusehends vermehrenden Niederschlages ein. Beim Öffnen der Flasche konnte ganz deutlich die zuerst von Scheibler beobachte Erscheinung bemerkt werden, dafs beim Stehen von Glucoselösungen mit Ätzkalk in verschlossenen Gefässen ein Vacuum entsteht, welches auf eine Sauerstoffabsorption zurückzuführen ist. Von dem schleimigen Niederschlage wurde auf einer Nutsche fest abgesaugt und das rotbraun gefärbte Filtrat in zwei Teile geteilt.

Die eine Hälfte IIa wurde vor dem Zerlegen der Kalksalze zwei Stunden zum Kochen erhitzt, während die andere Hälfte IIb sofort kalt mit Oxalsäure behandelt wurde.

ad. IIa. Durch das 2 stündige Erhitzen schieden sich aus der Lösung basische Kalksalze ab, und zwar ist nach dieser Zeit die Abscheidung derselben noch nicht an ihrer Grenze angelangt, denn aus einer abfiltrierten Probe scheidet sich bei erneutem Kochen im Reagensrohr immer noch ein Niederschlag aus. Trotzdem wurde jetzt von der entstandenen Abscheidung abfiltriert, im Filtrat kochend heifs die Kalksalze mit Oxalsäure zerlegt und die Lösung der freien Säuren concentriert. Nach einigen Tagen bildete sich eine Ausscheidung von schön entwickelten Krystallen, welche sich, auf Thon getrocknet, als reines Metasaccharin erwiesen, die Ausbeute betrug 5 gr Metasaccharin aus 75 gr Galactose d. h. 7%.

ad. IIb. Die Lösung der Kalksalze wurde kalt mit Oxalsäure zerlegt und das Filtrat der freien Säuren concentriert; nach 14 Tagen zeigte sich jedoch nur eine ganz schwache Andeutung von Krystallisation. Da nach Versuch I

beim Kochen von Galactose mit Ätzkalk kein Metasaccharin entsteht, kann die beobachtete Differenz zwischen den Versuchen IIa und IIb nur so gedeutet werden, dafs durch das nachträgliche Kochen der Lösung der Kalksalze irgend ein bisher unbekannter Körper, welcher die Krystallisation von Metasaccharin verhindert, als basisches Kalksalz ausgeschieden oder durch sonstige Zersetzung unschädlich gemacht wird. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die durch Zersetzung von Galactose durch Ätzkalk bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Lösung vor der Abscheidung des Metasaccharins noch einige Zeit zu erhitzen. Da aber auch bei Versuch IIa die Ausbeute immerhin noch eine recht geringe war, wurde versucht, dieselbe dadurch zu steigern, dafs man den Ätzkalk längere Zeit hindurch auf die Galactose einwirken liefs, und aufserdem schien es ratsam, das schwer lösliche Kalksalz der Metasaccharinsäure als Abscheidungsform zu benützen.

III. Längere Einwirkung von Ätzkalk auf Galactose bei Zimmertemperatur. Abscheidung des Metasaccharins als Kalksalz.

1 Teil Galactose (350 g) wird in 10 Teilen Wasser gelöst und mit 0,5 Teilen frisch bereitetem Ätzkalk versetzt in einer gut verschlossenen Flasche vier Wochen stehen gelassen; vor der Gallertebildung wird die Masse täglich mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Nach einigen Tagen erstarrt der Flascheninhalt zu einer steifen, rein weissen Gallerte, dieselbe färbt sich immer mehr gelb bis braun, wird in dem gleichen Mafse wieder dünnflüssiger und ist nach einigen Tagen ganz verschwunden. Die bereits begonnene Abscheidung von basischen Kalksalzen vermehrt sich fortwährend unter zunehmender Bräunung der darüber stehenden Lösung, welche schliefslich tief rotbraun wird. Nach dem Öffnen der Flasche, wobei regelmässig ein Vacuum in derselben wahrzunehmen ist, wird die Lösung durch ein Filter gegossen, die schleimige Abscheidung darauf abtropfen gelassen und etwa 2 mal mit reinem Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird nun unter stetigem

Umrühren mittelst eines hydraulischen Rührwerkes und Ersatz des verdampften Wassers drei Stunden in einer Porzellanschale am freien Feuer erhitzt; nach dieser Zeit hat zwar die Abscheidung von basischen Kalksalzen noch nicht ihr Ende erreicht, aber trotzdem kann man mit dem Erhitzen aufhören und von der beträchtlichen Abscheidung die Lösung durch ein Filter abtropfen lassen. Letztere wird mit Kohlensäure übersättigt, die freie Kohlensäure durch Erhitzen in kochendem Wasserbad verjagt und die Lösung von der geringen Menge kohlensaurem Kalk getrennt. Das Filtrat wird hierauf durch Eindampfen soweit concentriert, dafs sein Gewicht nur mehr das doppelte (im vorliegenden Falle 700 g) der angewandten Galactose beträgt und nach dem Erkalten mit einer Spur von krystallisiertem metasaccharinsauren Calcium versetzt in einem kühlen Raume stehen gelassen. Die Krystallisation beginnt ziemlich rasch und erscheint nach 10 Tagen beendigt. Nach dem Absaugen und 2—3 maligen Decken des Produktes mit Wasser auf einer Nutsche erhielt ich 49 gr fast rein weisses metasaccharinsaures Calcium, was einer Ausbeute von 14% Kalksalz entspricht. Letzteres wird durch reine Oxalsäure in der Hitze genau zerlegt und die Lösung des Metasaccharins bis zur Bildung einer Krystallhaut am Wasserbad concentriert; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich, wenn man dieselbe hiebei beständig umrührt, das Metasaccharin in sehr gut absaugbarer, fein krystallinischer Form ab. Dasselbe wird auf einer Nutsche fest abgesaugt, mehrmals mit absolutem Alkohol gedeckt und stellt, so gewonnen, sofort ein chemisch reines Produkt vor. Die Ausbeute betrug in vorliegendem Falle 22 gr an erstem Produkt, während aus den mit Blutkohle entfärbten Mutterlaugen noch 16 gr reines Metasaccherin, also fast die theoretische Menge aus dem metasaccharinsauren Calcium erhalten wurden. Die Ausbeute an reinem Metasaccharin betrug demnach 11% der angewandten Galactose.

Das oben beschriebene Verfahren der Darstellung von Metasaccharin aus Galactose besitzt im Vergleiche zu dem bisher bekannten Darstellungsverfahren aus Milchzucker[1]) den

[1]) Kiliani Ber. XVI. 2625.

Nachteil, dafs man sich die Galactose erst aus dem Milchzucker beschaffen muss. Andrerseits bietet diese neue Methode vor der bisherigen den Vorteil einer erheblich gesteigerten Ausbeute (14% metasaccharinsaurer Kalk gegen 3% aus Milchzucker). Ferner erhält man, wenn man nach oben beschriebener Art arbeitet, metasaccharinsaures Calcium sicher und jedesmal, während dies beim Darstellungsverfahren aus Milchzucker nach Beobachtungen von Wehmer und Tollens[1]) nicht immer gelingen soll.

IV. Untersuchung der vom metasaccharinsauren Calcium abfiltrierten Flüssigkeit.

Die ziemlich concentrierten und ganz dunkel gefärbten Lösungen, aus welchen sich bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode der rohe metasaccharinsaure Kalk ausgeschieden hatte, und welche von diesem durch Filtration getrennt worden waren, bildeten nun für mich das Rohmaterial, um noch weitere Zersetzungsprodukte der Galactose durch Ätzkalk nachzuweisen.

Jene Lösungen wurden zu diesem Zwecke genau durch Oxalsäure zerlegt eingedampft und da sie reichliche Mengen von Milchsäure enthalten mussten, ca. 40mal mit Äther geschüttelt.[2]) Erst dann liefert ein weiterer Ätherauszug nach Behandlung mit kohlensaurem Zink und entsprechendem Eindampfen die Lösung nicht mehr Krystalle von milchsaurem Zink.

Aus dem völlig milchsäurefreien Säuresyrup suchte ich nun zunächst krystallisierende Salze zu erhalten, indem ich durch Kochen kleiner Proben desselben mit überschüssigem Baryum-, Blei-, Cadmium- und Zinkcarbonat die entsprechenden

[1]) Handbuch d. Kohlehydrate v. B. Tollens 1888. 295.

[2]) Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit überschüssigem kohlensauren Zink gekocht und die so erhaltene wässrige Lösung der Zinksalze so lange immer wieder concentriert, als sich noch eine Krystallisation von milchsaurem Zink ergab; es blieb schliesslich nur eine verschwindend geringe Menge eines gefärbten Syrup zurück. Es ergibt sich daraus, dafs aufser Milchsäure nur Spuren der anderen Säuren mit in den Äther übergehen.

Metallsalze herstellte, allein aus den concentrierten Lösungen konnte selbst nach sehr langem Stehen in der Kälte keine Krystallisation erzielt werden und auf Zusatz von ganz wenig Alkohol zu diesen Lösungen entstanden sofort amorphe Niederschläge. Auch die Chinolin-, Chinaldin-, Pyridin- und Strychninsalze, welche dadurch resultierten, dafs Proben des acidimetrisch untersuchten Säuresyrups mit den äquivalenten Mengen obiger organischer Basen versetzt wurden, verhielten sich ebenso.

Ein Versuch, welcher in derselben Art mit Chinin ausgeführt wurde, schien ein positives Resultat zu ergeben, indem eine scheinbar reichliche Krystallisation von im kalten Wasser sehr schwer löslichen Nädelchen entstand. Allein bei der weiteren Verarbeitung erwies sich die krystallisierte Abscheidung als äufserst voluminöse Masse, sodafs nach 3maligem Umkrystallisieren eine kaum noch nennenswerte Menge dieses Salzes zur Verfügung stand.

Wie bereits oben erwähnt sind die Metallsalze, welche durch Kochen des Säuresyrup mit den entsprechenden Metallcarbonaten erhalten wurden, in Alkohol schwer löslich, sodafs selbst geringer Zusatz von Alkohol bereits amorphe Niederschläge erzeugt. Andererseits jedoch ist der Säuresyrup in jedem Verhältnis mit Alkohol mischbar, demnach die Säuren selbst in Alkohol leicht löslich. Wenn man daher nur einen Teil der Säuren, welche in dem Syrup enthalten sind, mit Metall neutralisiert, so konnte man sicherlich mehr Alkohol der Lösung zufügen, ohne dafs sich gleich amorphe Niederschläge bilden und ferner war es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs sich in der nur teilweise neutralisierten, mit Alkohol gesättigten Lösung jenes Salz bilden würde, welches am leichtesten krystallisiert.

Aus diesem Grunde wurden Versuche in der Weise ausgeführt, dafs Proben des Säuresyrup nur zur Hälfte mit sämmtlichen vorher genannten Basen neutralisiert wurden; hierauf wurden die concentrierten, wässrigen Lösungen genau mit Alkohol gesättigt. Allein diese Versuche ergaben kein positives Resultat.

In einer Versuchsprobe jedoch, in welcher nur 30% der Säuren mit Baryum neutralisiert worden waren, hatte sich aus der mit Alkohol gesättigten Lösung nach 4wöchentlichem Stehen eine reichliche Krystallisation von über erbsengrofsen, dichten Krystallconglomeraten gebildet. Nachdem es nun gelungen war, ein krystallisierendes Salz zu erhalten, wurde die Hauptportion des Säuresyrup, dem obige Versuchsproben entnommen worden waren, ebenso behandelt. Zu diesem Zwecke wurden 30% des Säuresyrups mit $BaCO_3$ $^1/_1$ Stunde gekocht und die vom überschüssigen kohlensauren Baryt abfiltrierte Lösung mit den übrigen 70% vereinigt. Hierauf wurde diese Lösung nach entsprechender Concentration und Sättigung mit Alkohol unter Zugabe einiger von der Versuchsprobe herrührende Baryumsalzkrystalle in der Kälte stehen gelassen, worauf sich, unterstützt durch Reiben an den Gefäfswänden, nach 10—12 Tagen das Maximum der Krystallabscheidung gebildet hatte. Von der etwas schleimigen Abscheidung wurde abgesaugt, letztere behufs Reinigung in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst und nach dem Erkalten das neuerdings auskrystallisierte Salz wieder abgesaugt; durch ca. 10maliges vorsichtiges Decken mit Wasser wurde das Salz möglichst ausgewaschen und zuletzt zwischen Filterpapier mehrmals abgepreſst. Das so erhaltene, immer noch schwach gefärbte Produkt betrug, aus 500 gr Galactose hergestellt, 34 gr. Aus der entsprechend concentrierten Mutterlauge erhielt ich durch abermaliges Sättigen mit Alkohol noch 14 gr Barytsalz, sodafs aus 500 gr Galactose 48 gr fast reines, lufttrockenes Baryumsalz resultiert. Die Ausbeute beträgt demnach fast 10% der Galactose an Baryumsalz. Zur völligen Reinigung kann das Salz aus heissem Wasser umkrystallisiert oder auch aus seiner wässrigen Lösung durch genaues Sättigen mit Alkohol krystallisiert abgeschieden werden, wobei jedoch zu bemerken ist, dafs durch die Fällung mit Alkohol immer Spuren von Verunreinigungen mit abgeschieden werden.

Das gereinigte Produkt, dessen Krystallform und ganzes Verhalten ursprünglich nicht den geringsten Zweifel daran entstehen liefs, dafs ein einheitlicher Körper vorliege, krystal-

lisiert aus Wasser und verdünntem Alkohol in mikroscopisch kleinen, aber deutlich erkennbaren Prismen und Nädelchen und besitzt einen Schmelzpunkt von 86—87° C. Es enthält Krystallwasser, verliert dasselbe aber äufserst schwer vollkommen im Vacuum und ein Trocknen bei 100° C ist wegen des niedrigen Schmelzpunktes nicht möglich.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,9796 gr Substanz verloren nach 4 Wochen über concentrierter H_2SO_4 im Vacuum 0,1140 gr H_2O.

II. 0,2936 gr Substanz gaben im Platintiegel zu schwacher Rotglut erhitzt, 0,1008 gr $BaCO_3$.

III. 0,2112 gr Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,1958 gr CO_2 und 0,1032 gr H_2O.

Gefunden.	Berechnet auf $(C_6H_{11}O_6)_2$ Ba. 4 H_2O
H_2O 11,64%	12,69%
Ba 23,88%	24,15%
C 25,30%	25,39%
H 5,44%	5,29%

Hiernach läge also das Salz einer Saccharinsäure vor.

Nach Scheibler[1]) krystallisiert das Baryumsalz der Saccharinsäure nicht. Über die entsprechenden Salze der Iso- und Metasaccharinsäure liegen bisher keine Angaben vor. An die Gegenwart von Isosaccharinsäure war in gegebenem Falle aber deshalb nicht zu denken, weil bei dem Eindampfen der ursprünglichen Kalksalzlösungen niemals eine Abscheidung von isosaccharinsaurem Calcium beobachtet worden war, was auch übereinstimmt mit der Angabe von Cuisinier[2]), dafs sich Isosaccharin aus Galactose nicht bildet, dagegen mufste das Baryumsalz der Metasaccharinsäure zum Vergleiche dargestellt werden.

Metasaccharinsaures Baryum.

Dasselbe wird erhalten durch 1/1stündiges Kochen von Metasaccharin in wässriger Lösung mit kohlensaurem Baryum.

[1]) Ber. XIII. 2215.

[2]) Moniteur scientifique 1882, 521.

Die vom überschüssigen kohlensauren Baryt abfiltrierte und concentrierte Lösung scheidet beim Reiben an den Gefäfswänden rasch das gelöste Salz in feinen Prismen und Nädelchen ab, welche sich am Rande der Lösung zu glänzenden, strahligen Rosetten, in der Flüssigkeit aber zu halbkugeligen und selbst kugeligen Conglomeraten vereinigen. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol aber schwer löslich, sodafs man es durch genaues Sättigen der wässrigen Lösung mit Alkohol leicht zum krystallisieren bringen kann; beim Erhitzen am Platinspatel zersetzt es sich unter sehr starkem Aufblähen; sein Schmelzpunkt liegt bei 85° C; es enthält Krystallwasser, welches es im Vacuum über H_2SO_4 äusserst langsam und unvollständig verliert. Eine Baryumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2614 gr lufttrockene Substanz lieferten im Platintiegel auf schwache Rotglut erhitzt 0,0910 $BaCO_3$

Gefunden.	Berech. auf $(C_6H_{11}O_6)_2\ Ba_1H_2O$
Ba 24,21 %	24,16 %

Das metasaccharinsaure Baryum hat demnach in Aussehen, Zusammensetzung und Verhalten auffallende Ähnlichkeit mit dem Barytsalz, welches ich aus den Zersetzungsprodukten von Ätzkalk auf Galactose zum krystalllsieren gebracht hatte.

Es wurde deshalb dazu geschritten die freie Säure, resp. deren Lacton aus dem unbekannten Baryumsalz zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden 15 gr dieses Salzes mit Schwefelsäure genau zerlegt und die Lösung der freien Säure zuerst am Wasserbad, später im Vacuum über H_2SO_4 concentriert. Während aber bekanntlich das Metasaccharin sich durch ganz aufsergewöhnliches Krystallisationsvermögen auszeichnet, bildete sich hier erst in dem dicken Syrup und selbst dann nur nach anhaltendem kräftigen Umrühren eine verhältnismäfsig sehr geringe Ausscheidung von mikroscopisch feinen Nädelchen und zum völligen Erstarren war der Syrup überhaupt nicht zu bringen. Ich löste, da auf diesem Wege eine Isolierung der Krystalle nicht zu erreichen war, die ganze syrupöse Masse mit den Krystallen in möglichst wenig heifsem absoluten Alkohol. Nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung bildete sich wieder eine geringe Krystallisation von diesmal schön

ausgebildeten Prismen und Pyramiden, von welchen die dünnflüssige Mutterlauge abgegossen werden konnte. Die Krystalle wurden von der anhängenden Mutterlauge durch mehrmaliges Waschen mit absolutem Alkohol befreit und schliefslich aus 93% Alkohol umkrystallisiert.

Das rein weifse lufttrockene Produkt (ca. 1,3 gr) hatte den Schmelzpunkt 141° C; es reagierte auf Lackmus neutral, war also ein Lacton; im Vacuum über H_2SO_4 verlor es keine Spur von Wasser; mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,2540 gr Substanz 0,4108 gr CO_2 und 0,1390 gr H_2O.

Gefunden.	Berechnet auf $C_6H_{10}O_5$
C 44,09%	44,44%
H 6,10%	6,18%

Da sich nun aus obiger, absolut alkoholischer Mutterlauge ebenfalls keine Krystallisation mehr bilden wollte, so lag die Vermutung nahe, dafs das krystallisierte Lacton anderer Natur sei, als das unkrystallisierbare und es wurden deshalb Versuche angestellt, um zunächst das krystallisierte Lacton zu identificieren. Dasselbe scheidet sich aus heifsem Wasser in Formen ab, welche ganz dem Metasaccharin eigen sind; durch Kochen mit kohlensaurem Kalk wurde es in sein Calciumsalz verwandelt. 0,8002 gr des letzteren verloren im Trockenkasten auf 130° C erhitzt 0,0654 gr H_2O somit H_2O 8,18% (metasaccharinsaurer Kalk enthält 8,29% H_2O). Polarisationsversuche mit dem freien Lacton in wässriger Lösung ergaben, wahrscheinlich wegen zu geringer Concentration, numerisch differierende Werte, jedoch konnte beobachtet werden, dafs das Lacton linksdrehend ist. Aus allen diesen Erscheinungen ergibt sich unzweifelhaft, dafs das krystallisierte Lacton Metasaccharin ist.

Somit resultiert die auffällige Tatsache, dafs das Baryumsalz, welches ich aus den Zersetzungsprodukten von Ätzkalk auf Galactose gewonnen hatte, selbst noch nach völliger Reinigung keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge von etwas metasaccharinsaurem Baryum mit dem Barytsalz einer den Saccharinsäuren isomeren Säure ist.

Es handelte sich nun darum, einen Weg zu finden, wie

die Metasaccharinsäure von der isomeren, unbekannten Säure getrennt werden könnte.

Versuche, welche in der Art ausgeführt wurden, dafs nur 66% und später nur noch 33% der Säuren mit Baryum neutralisiert wurden, in der Erwartung hiedurch würde sich das metasaccharinsaure Baryum aus der mit Alkohol gesättigten Lösung vollkommen abscheiden, ergaben kein brauchbares Resultat, denn dieses Salz schied sich nur immer zum Teil ab.

Zum Ziele führte jedoch die Trennung mittelst der Kalksalze. Die wässrige Lösung der aus den Baryumsalzen durch Schwefelsäure frei gemachten Säuren wurde durch Kochen mit überschüssigem kohlensauren Kalk in die Lösung der Calciumsalze übergeführt. Nach genügender Concentration derselben und Zugabe von etwas metasaccharinsaurem Kalk zur Anregung der Krystallisation hatte sich bereits nach einigen Tagen beim Stehen in der Kälte das Maximum der Ausscheidung gebildet. Dieselbe erwies sich als reines metasaccharinsaures Calcium.

0,4596 gr Kalksalz verloren auf 130° C erhitzt 0,0392 gr H_2O.

0,2384 gr Substanz gaben im Platintiegel stark geglüht einen Rückstand von 0,0312 gr CaO.

Gefunden.	Berechn. auf $(C_6H_{11}O_6)_2$ Ca. $2H_2O$
H_2O 8,51%	8,29%
CaO 13,09%	12,90%

Um nun noch die letzten Reste des metasaccharinsauren Calcium zur Fällung zu bringen, wurde obiges wässrige Filtrat stark concentriert und mit Alkohol genau gesättigt. Hiedurch krystallisierte, wenn auch sehr langsam nochmal ein Kalksalz aus, welches sich, aus heifsem Wasser umkrystallisiert, ebenfalls als reines metasaccharinsaures Calcium erwies.

0,2294 gr Substanz gaben einen Glührückstand von 0,0292 gr CaO.

Gefunden.	Berechn. auf $(C_6H_{11}O_6)_2$ Ca. $2H_2O$
CaO 12,73%	12,90%

Nachdem nun endlich aus der stark concentrierten, alkoholischen Lösung selbst nach sehr langem Stehen keine Ausscheidung mehr entstand, war mit Bestimmtheit anzunehmen, da metasaccharinsaures Calcium in Wasser und noch in erhöhtem Maſse in Alkohol schwer löslich ist, daſs sämmtliches Metasaccharin als Kalksalz auskrystallisiert ist und das noch gelöste Kalksalz tatsächlich einen einheitlichen Körper vorstellt.

Durch Zerlegen mit Oxalsäure stellte ich aus diesem Kalksalze die freie Säure dar. Dieselbe ist in wässriger Lösung nicht beständig, sondern geht unter Abspaltung von Wasser in ihr Lacton über, da die concentrierte wässrige Lösung auf Lackmus neutral reagiert. In dieser Beziehung zeigt sie dasselbe Verhalten wie die Saccharinsäuren, da sie ferner dieselbe chemische Zusammensetzung wie jene besitzt, so legte ich ihr, um ihre nahe Beziehung zu den Saccharinsäuren in der Bezeichnungsweise zu kennzeichnen, den Namen:

Parasaccharinsäure,

ihrem Lacton entsprechend den Namen

Parasaccharin

bei.

Das Parasaccharin bleibt beim Verdunsten seiner wässrigen und alkoholischen Lösung als neutraler Syrup zurück, welcher durch die verschiedensten Mittel nicht zum krystallisieren gebracht werden konnte. Hierin unterscheidet sich Parasaccharin wesentlich von den bereits bekannten Saccharinen, welche durch ihre groſse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. In seinem optischen Verhalten gleicht es genau dem Metasaccharin; es lenkt wie dieses das polarisierte Licht nach links. Die diesbezüglichen Bestimmungen für Para- und Metasaccharin wurden auf folgende Art ausgeführt. In einem Kölbchen wurde eine abgewogene Menge des Barytsalzes des betreffenden Lactons mit $^1/_3$ mehr als der äquivalenten Menge Salzsäure zersetzt; hierauf wurde mit Wasser bis zur Marke verdünnt und das Gewicht der Lösung bestimmt: nach einstündigem Stehen wurde dann mit dieser Lösung polarisiert. Es ergab sich für Parasaccharin: $\alpha_D = -30{,}29^0$ und nach 15 Stunden $\alpha_D = -26{,}13^0$ [abgewogenes Barytsalz 1,9594 gr

somit Lacton p = 1,1015; Gewicht der Lösung nach dem Verdünnen bis zur Marke, somit p + q = 13,1502; d = 1,087; t = 20° C; l = 1 dm; : α = 2,767° und nach 15 Stunden α = 2,383°].

Für Metasaccharin ergab sich unter den fast genau gleichen Bedingungen: α_D = — 27,4° und nach 48 Stunden α_D — 27,7°. [Abgewogenes Barytsalz 1,9592 gr, somit Lacton p = 1,1014; Gewicht der Lösung nach dem Verdünnen bis zur Marke, somit p + q = 13,2952; d 1,081; t = 21° C; l = 1 dm; : α = 2°28' und nach 48 Stunden α = 2°30'].

Zum weiteren Vergleiche des Parasaccharins mit dem Metasaccharin wurde das parasaccharinsaure Baryum hergestellt. Es unterscheidet sich in Aussehen, Zusammensetzung und Verhalten nicht vom metasaccharinsauren Baryt; es ist wie dieser in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer und in Äther unlöslich. Aus Wasser und verdünntem Alkohol krystallisiert es genau so wie metasaccharinsaures Baryum in feinen Prismen und Nädelchen, welche sich am Rande der Lösung zu glänzenden Rosetten und in der Flüssigkeit zu kugligen Krystallconglomeraten gruppieren. Es schmilzt bei 87° C zu einem trüben Glase. Sein Krystallwasser verliert es äufserst schwer und unvollständig im Vacuum über H_2SO_4.

Die Analysen ergaben folgende Resultate: 0,2708 gr lufttrockene Substanz gaben mit chromsauren Blei verbrannt 0,2510 gr CO_2 und 0,1330 gr H_2O.

0,2556 gr lufttrockene Substanz lieferten im Platintiegel zu schwacher Rotglut erhitzt 0,0894 gr $BaCO_3$.

Gefunden.	Berechn. auf $(C_6H_{11}O_6)_2$ Ba. $4H_2O$
C 25,29%	25,40%
H 5,42 „	5,29 „
Ba 24,29 „	24,16 „

Ferner wurde durch Kochen von Parasaccharin mit kohlensaurem Kalk das parasaccharinsaure Calcium hergestellt, um es mit dem metasaccharinsauren Calcium zu vergleichen. Während sich nun das Kalksalz des Metasaccharins aus seiner wässrigen Lösung leicht krystallinisch abscheidet, ist parasaccharinsaurer Kalk in Wasser äufserst leicht löslich; er

scheidet sich aus der stark concentrierten wässrigen Lösung selbst nach dem Sättigen mit Alkohol nicht in krystallisierter Form ab. Hierin unterscheidet sich Parasaccharin ganz wesentlich von Metasaccharin.

Zur Charakterisierung des Parasaccharins wurde endlich sein Phenylhydrazid mit dem bisher unbekannten Phenylhydrazide der Metasaccharinsäure verglichen.

Metasaccharinsäurephenylhydrazid.

Bekanntlich haben V. Meyer und F. Münchmeyer[1]) zuerst gezeigt, dafs Phenylhydrazin sich mit aromatischen Lactonen vereinigt. Dieser Prozefs wurde von Wislicenus[2]) erklärt und auch auf Lactone der aliphatischen Reihe übertragen. E. Fischer und F. Passmore[3]) haben nun gefunden, dafs diese Reaktion sehr allgemeiner Natur ist und „bei den mit Sauerstoff stark überladenen Oxysäuren der Zuckergruppe allgemein sehr leicht erfolgt". — Nach dem von diesen beiden Forschern angegebenen Verfahren wurde 1 gr Metasaccharin in 10 gr Wasser gelöst, die äquivalenten Mengen Phenylhydrazin und Essigsäure zugefügt und dieses Gemenge $^1/_2$ Stunde am Rückflufskühler zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung zeigte sich jedoch keine Ausscheidung. Ebenso konnte, als statt 10 Teilen Wasser deren nur 5 und später selbst nur 1 Teil Wasser auf 1 Teil Metasaccharin verwendet wurde, keine Krystallisation aus der erkalteten Lösung erhalten werden. Erst als die stark concentrierte, wässrige Lösung des Reaktionsgemenges in möglichst wenig heifsem absoluten Alkohol gelöst wurde, schied sich nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung der gesuchte Körper in dünnen Blättchen ab. Derselbe hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heifsem starken Alkohol bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt 100° bis 105° C (nicht constant schmelzend), bei welcher Temperatur er sich unter Entwickelung von Gasblasen ohne Bräunung zersetzt.

[1]) Ber. XIX. 1706.
[2]) Ber. XX. 401.
[3]) Ber. XXII. 2728.

Die Analysen ergaben folgende Resultate: 0,2160 gr Substanz lieferten bei 728 mm Luftdruck und 20° C 19,6 ccm N. 0,1708 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3168 gr CO_2 und 0,1104 gr H_2O.

	Gefunden.	Berechnet auf $(C_6H_{11}O_5).N_2H_2.C_6H_5.H_2O$	Berechnet auf $(C_6H_{11}O_5).N_2H_2.C_6H_5$
N	10,02 %	9,79 %	10,37 %
C	50,58 „	50,35 „	53,33 „
H	7,20 „	6,99 „	6,66 „

Auffallenderweise stimmt die Analyse nicht auf das Phenylhydrazid, sondern auf das Phenylhydrazinsalz der Metasaccharinsäure. Der analysierte Körper gibt jedoch ganz deutlich die Bülow'sche Reaction,[1]) documentiert sich also hiedurch trotzdem als echtes Phenylhydrazid. Es ist also sehr wahrscheinlich, dafs doch das Phenylhydrazid vorliegt, welches trotz des mehrmaligen Umkrystallisieren aus starkem Alkohol ein Molekül Krystallwasser enthält.

Parasaccharinsäurephenylhydrazid.

Dasselbe wurde ebenso darzustellen versucht wie das Phenylhydrazid der Metasaccharinsäure. Allein dasselbe ist in Wasser und Alkohol noch viel leichter löslich als dieses, sodafs es nicht gelingen konnte, es aus stark concentriert wässriger Lösung oder heifs gesättigter alkoholischer Lösung zur Abscheidung zu bringen.

Aus allen diesen Beobachtungen resultiert mit völliger Bestimmtheit, dafs Parasaccharin ein neues, bisher unbekanntes Saccharin ist. Von den Saccharinen unterscheidet es sich durch seine Unkrystallisierbarkeit. Aufserdem unterscheidet es sich vom Metasaccharin, dessen Baryumsalz mit dem entsprechenden Salz der Parasaccharinsäure auffällige Übereinstimmung zeigt, dadurch, dafs sein Kalksalz und Phenylhydrazid ebenfalls nicht krystallisieren, während metasaccharinsaures Calcium und Metasaccharinsäurephenylhydrazid krystallisierende Verbindungen sind.[2])

[1]) Ann. Chem. 236. 195.

[2]) Es gelang mir nicht, unter den gleichen Bedingungen wie aus Galactose auch aus Dextrose Parasaccharin zu erhalten.

Einige Beiträge zur Aufklärung der Constitution der Parasaccharinsäure.

Die auffallende Ähnlichkeit des parasaccharinsauren Baryums mit dem analogen Salze der Metasaccharinsäure, namentlich aber die fast völlige Übereinstimmung des Drehungsvermögens legten die Vermutung nahe, dafs das Parasaccharin einfach ein Stereoisomeres des Metasaccharins sein würde. War diese Vermutung richtig, so mufste aber bei der Reduction mit Jodwasserstoff auch die Parasaccharinsäure normales Caprolacton liefern.[1]) Aus diesem Grunde wurde folgender Versuch ausgeführt:

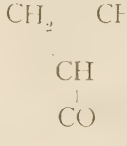
Reduction der Parasaccharinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Die durch Zerlegen von 9 gr parasaccharinsaurem Baryt erhaltene Lösung von Parasaccharin wurde stark concentriert und der so erhaltene über H_2SO_4 im Vacuum getrocknete Säuresyrup (6,5 gr) mit 65 gr rauchender Jodwasserstoffsäure und 3 gr rotem Phosphor in einem Kölbchen am Rückflufskühler drei Stunden zum Kochen erhitzt. Hierauf wurde die stark rotgefärbte Lösung unter Zugabe von etwas rotem Phosphor mit Wasserdampf aus einer Retorte überdestilliert, bis festes kohlensaures Kali aus dem Destillate kein Öl mehr abschied. Das Destillat wurde mit ganz wenig SO_2 Lösung entfärbt, mit K_2CO_3 neutralisiert und nach dem Sättigen mit Kochsalz mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein schwach gefärbtes Öl, welches mit Zink und Salzsäure entfärbt, nochmal mit Wasserdampf abdestilliert wurde. Das jetzt erhaltene Destillat war farblos und wurde ebenso wie früher nach dem Neutralisieren mit kohlensaurem Kali und Sättigen mit Kochsalz ausgeäthert. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein farbloses, neutrales Öl, welches nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche zum gröfsten Teile bei 215° C (corrigiert 217.5° C) aus dem Fraktionskölbchen constant überdestillierte.

[1]) Kiliani Ber. XVIII. 642.

Es besafs den eigentümlichen Geruch der Caprolactone, allein sein Siedpunkt deckte sich nicht ganz scharf mit einem Siedepunkte der bekannten isomeren Caprolactone; derselbe liegt nämlich, wenn man den corrigierten Siedepunkt von 217,5° C in Betracht zieht, zwischen jenem des normalen Caprolactons (220° C corrig.) und demjenigen des α-Aethylbutyrolacton (215° C)[1]. Um nun zu entscheiden, welcher von diesen beiden Körpern vorlag, wurde das reine Lacton in das Barytsalz der zugehörigen Oxyrapronsäure verwandelt. Das α-Aethyl-γ-oxy-buttersaure Baryum krystallisiert nämlich nach Chanlaroff aus heifsem Alkohol in schönen Kryställchen[2], während das normale γ-oxycapronsaure Baryum nicht in krystallisierter Form erhalten werden kann.[3] Das in üblicher Weise dargestellte Barytsalz meines Lactons verwandelte sich im Vacuum über H_2SO_4 nach kurzer Zeit in eine gummiartige Masse, deren heifs bereitete Lösung in möglichst wenig absolutem Alkohol hübsche microscopische, zu Warzen vereinigte Blättchen und Prismen abschied. Das vorliegende Barytsalz zeigte also ganz genau das Verhalten des α-Aethyl-γ-oxybuttersauren Baryum von Chanlaroff. — Zum direkten Vergleiche wurde übrigens auch das Barytsalz der normalen γ-oxy-Capronsäure hergestellt. Dasselbe war durch Stehenlassen über H_2SO_4 im Vacuum viel schwerer einzutrocknen, als das soeben beschriebene Salz. Aus seiner heifsgesättigten alkoholischen Lösung schied es sich selbst nach sehr langem Stehen nicht mehr ab.

Daraus geht hervor, dafs das fragliche bei 217,5° C destillirte Lacton α-Aethylbutyrolacton war, welches die Constitutionsformel besitzt:



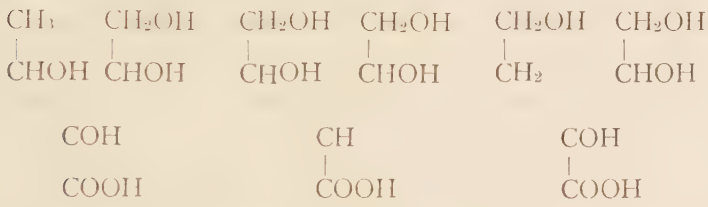
[1]) In der Abhandlung von Chanlaroff (Ann. Chem. 226. 338) ist nicht bestimmt angegeben, ob 215° C corrigiert ist oder nicht.

[2]) Ann. Chem. 226. 340.

[3]) Fittig und Hjelt Ann. Chem. 208. 69.

Demnach mufs auch die Parasaccharinsäure dieselbe Kohlenstoffkette enthalten. Da ferner mit Rücksicht auf die Entstehung der Säure an die Gegenwart einer Aldehyd- oder Ketongruppe in deren Molekül nicht gedacht werden darf, müssen die drei Sauerstoffatome, welche die Parasaccharinsäure mehr enthält als die α-Aethyl-γ-oxy-Buttersäure in Form von Hydroxylen vorhanden sein, sodafs, wenn man von Stereoisomerien absieht, nur drei Constitutionsformeln für die Parasaccharinsäure denkbar sind, nämlich:

I. II. III.



Auf verhältnismafsig leichte Weise läfst sich nun entscheiden, ob die Formel I richtig ist oder ob eine der Formeln II und III in Frage kommt. Nach den Erfahrungen von Kiliani kann nämlich bei der Oxydation mit Silberoxyd nur I. Essigsäure liefern, was bei II. und III. sicher nicht der Fall sein wird. Aus diesem Grunde wurde folgender Versuch ausgeführt:

Oxydation der Parasaccharinsäure mit Silberoxyd.

5 gr Barytsalz wurden mit Schwefelsäure zerlegt und die erhaltene Lösung von 3 gr Parasaccharin nach Vorschrift Kiliani's[1]) mit 20 gr Silberoxyd am Rückflufskühler auf 50^0 C erwärmt; allein bei dieser Temperatur trat nach drei Stunden noch keine Reaktion ein; erst als die Temperatur auf 70^0 C erhöht wurde, machte sich nach kurzer Zeit lebhafte Kohlensäureentwickelung bemerkbar, welche nach sechs Stunden wieder fast gänzlich aufhörte. Nachdem nun das überschüssige Silberoxyd durch Salzsäure genau gefällt worden war, wurde abfiltriert und das Filtrat in einer Retorte zur Hälfte abdestilliert. Das Destillat, welches keinen Geruch

[1] Ber. XV. 701.

nach Essigsäure zeigte, reagierte neutral, enthielt also keine Essigsäure. Somit ist die Constitutionsformel I nicht zulässig für die Parasaccharinsäure.

Die in der Retorte zurückbleibende saure Lösung wurde mit überschüssigem kohlensauren Kalke gekocht; allein im concentrierten Filtrat des letzteren entstand nicht, wie erwartet, nach dem genauen Sättigen mit Alkohol eine Krystallisation von glycolsaurem Kalk. Ebenso bildet sich keine Ausscheidung aus der zum dünnen Syrup concentrierten Lösung. Da nun salpetersaures Silber in dieser Lösung einen voluminösen in Salpetersäure löslichen Niederschlag erzeugte, so war die Annahme sehr begründet, dafs noch eine beträchtliche Menge unverändertes Parasaccharin sich in derselben befindet in Form von parasaccharinsaurem Calcium. Aus diesem Grunde wurde die Lösung der Kalksalze mit Schwefelsäure übersättigt, und mit Aether extrahiert, wodurch die Glycolsäure, nicht aber die Parasaccharinsäure in Lösung geht. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung wurde der sauer reagierende Rückstand wieder in das Kalksalz verwandelt und dessen concentrierte wässrige Lösung mit Alkohol genau gesättigt. Hiedurch bildete sich eine leider nicht bedeutende Ausscheidung, welche sich unter dem Microscope als ein Gemenge erwies von glycolsaurem Calcium, welches an den characteristisch igelartig und auch vereinzelt anschiefsenden Nädelchen bestimmt erkannt wurde, und einem anderen Kalksalze, das in kleinen viereckigen Täfelchen und kurzen, dünnen Prismen krystallisiert. Das Letztere konnte jedoch wegen seiner geringen Menge nicht characterisiert werden, ist aber vermutlich das Kalksalz einer höhermolekularen Säure. Die Oxydation von Parasaccharin mit Silberoxyd scheint überhaupt viel schwieriger vor sich zu gehen, als bei den bereits bekannten Saccharinen, sodafs, um diesen Vorgang eingehend studieren zu können, wahrscheinlich erheblich mehr Ausgangsmaterial nötig ist, als ich in der Lage war für diesen Versuch verwenden zu können.

Aus dem Verhalten der Parasaccharinsäure zu Jodwasserstoff einerseits und zu Silberoxyd andererseits, darf man also schliefsen, dafs dieselbe entweder 1, 2, 4, 5- Pentanol- 3 Carbonsäure oder 1, 3, 4, 5- Pentanol- 3 Carbonsäure ist.

Anhang.

Verhalten von Metasaccharin gegen nascierenden Wasserstoff.

Da bei der vorstehenden Arbeit gröfsere Mengen von Metasaccharin als Nebenprodukt gewonnen wurden, so machte ich noch den Versuch einen kleinen Beitrag zur Kenntnis der Constitution dieses Körpers zu liefern.

Die Versuche von Kiliani[1]) haben nämlich gezeigt, dafs der Metasaccharinsäure allerdings nur eine von den drei folgenden Constitutionsformeln zukommen kann.

I.	II.	III.
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
|	|	|
CH_2	CHOH	CHOH
|	|	|
CHOH	CHOH	CHOH
|	|	|
CHOH	CH_2	CHOH
|	|	|
CHOH	CHOH	CH_2
|	|	|
COOH	COOH	COOH

Welche jedoch von diesen die richtige ist, blieb bisher unentschieden. Kiliani äufsert nur die Vermutung, dafs Formel III die richtige sein dürfte.

E. Fischer[2]) hat nun gezeigt, dafs die Lactone der Zuckergruppe durch Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung reduciert werden zu Aldehydalkoholen. Je nach-

[1]) Ber. XVIII 642.

[2]) Ber. XXII 2204 und XXIII 930.

dem nun die Metasaccharinsäure die eine oder andere der obigen Constitutionsformeln besitzt, müfste man durch die Fischer'sche Reaction zu folgenden Aldehyden kommen.

aus I.	aus II.	aus III.
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
|	|	|
CH_2	$CHOH$	$CHOH$
|	|	|
$CHOH$	$CHOH$	$CHOH$
|	|	|
$CHOH$	CH_2	$CHOH$
|	|	|
$CHOH$	$CHOH$	CH_2
|	|	|
COH	COH	COH

Aldehydalkohole sind jedoch befähigt mit Phenylhydrazin in Wasser schwer lösliche Osazone zu bilden und zwar ist dieser Prozefs immer dann ein relativ sehr glatter, wenn das dem Adelhydradical zunächststehende Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe trägt. Diese Bedingung wäre bei den Verbindungen I und II erfüllt aber nicht bei III und deshalb war zu hoffen, dafs man auf diesem Wege wenigstens entscheiden konnte, ob Formel III etwa ganz aus der Calkulation ausgeschieden werden müsse oder nicht.

Bei der Reduction von Metasaccharin nach E. Fischer's Vorschrift gelang es nun thatsächlich einen Syrup zu erhalten, welcher Fehling'sche Lösung stark reducierte. Da derselbe leider durch kein Mittel zum krystallisiren gebracht werden konnte, wurde das Rohprodukt direkt der Einwirkung des Phenylhydrazins unter den bekannten Bedingungen unterworfen. Allein diese Reaction scheint hier in derselben annormalen Weise zu verlaufen, wie sie E. Fischer nach gütiger Privatmitteilung beim Reductionsprodukt des gewöhnlichen Saccharins beobachtet hat. Es wurde nämlich eine ölig-harzige Ausscheidung erhalten, aus welcher trotz vielfacher Bemühungen keine Spur eins krystallisierten Osazons isoliert werden konnte. Diese Beobachtung spricht sehr gegen die Formel I und II und es scheint demnach, als ob die Vermutung Kiliani's in

Betreff der Constitution der Metasaccharinsäure richtig wäre, d. h. dafs Metasaccharinsäure thatsächlich 3, 4, 5, 6- Hexanolsäure ist.

Zusammenstellung der Hauptergebnisse.

I. Durch Einwirkung von Aetzkalk auf Galactose in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht weit mehr Metasaccharin, als wenn man Milchzucker derselben Behandlung unterwirft.

II. Behufs Darstellung des Metasaccharins auf diesem Wege empfiehlt es sich nach Beendigung der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur die stark alkalische Lösung noch einige Stunden zum Kochen zu erhitzen und dann erst das Metasaccharin in Form seines Kalksalzes abzuscheiden.

III. Neben Metasaccharin entsteht unter diesen Bedingungen noch ein bisher unbekanntes Saccharin, das Parasaccharin. Dasselbe krystallisiert selbst zwar nicht, liefert aber ein gut krystallisierendes Barytsalz, welches auffallende Ähnlichkeit mit metasaccharinsaurem Baryum zeigt, so zwar, dafs dieselben mitsammen krystallisieren. Hingegen krystallisieren parasaccharinsaures Calcium und Parasaccharinsäurephenylhydrazid im Gegensatz zu den analogen Verbindungen des Metasaccharins nicht.

IV. Unter den gleichen Bedingungen, wie aus Galactose konnte Parasaccharin aus Dextrose nicht erhalten werden.

V. Parasaccharin gibt bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure α-Aethylbutyrolacton, enthält also eine andere Kohlenstoffkette als die bereits bekannten Saccharine.

VI. Parasaccharin gibt bei Oxydation mit Silberoxyd keine Essigsäure und aufser anderen Verbindungen nur Glycolsäure.

VII. Metasaccharin wird in schwach schwefelsaurer Lösung zu einem Zucker reduciert, welcher jedoch nicht krystallisiert und auch kein normales Osazon bildet.